

氏 名	川本 圭祐
学 位 の 種 類	博士 (理学)
学 位 記 番 号	第 6117 号
授 与 報 告 番 号	甲第 3437 号
学位授与年月日	平成 27 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学 位 論 文 名	Studies on Developments of Catalysts for Proton Reduction and Evaluation Method for Dye Sensitizers toward Artificial Photosynthesis (人工光合成系構築に向けたプロトン還元触媒開発と色素増感剤評価方法に関する研究)
論文審査委員	主査 教 授 木下 勇 副査 教 授 橋本 秀樹 副査 教 授 坪井 泰之

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、将来的に独自の光誘起水素発生系の構築をするための土台として、「色素増感剤の新規評価方法の提案 (第一章)」と「プロトン還元による水素発生触媒の開発と機構解明 (第二章および第三章)」に取り組んだ。

「色素増感剤の新規評価方法の提案 (第一章)」では、これまで天然光合成タンパク質中のカロテノイド色素などの状態解明に利用されてきた電場変調吸収分光を用い、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の電荷移動吸収帯の微細構造を明らかにした。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の $^1\text{MLCT}$ 吸収による電荷移動の大きさと方向の定量的な算出に成功し、これらの遷移の帰属に関する Kober らの理論解析結果を、実験的に正確に再現した。この実験結果を踏まえ、電場変調吸収分光を人工光合成系中で使用する様々な色素分子に適応することが、それらの機構理解に極めて有効であることを示した。

「プロトン還元による水素発生触媒の開発と機構解明 (第二章および第三章)」では、これまでに半導体電極などとの組み合わせにより、光誘起水素発生触媒能が確認されている不完全キューバン型 Mo_3S_4 クラスターの電気化学的な評価を行った。第二章では、電気化学測定および DFT 計算結果から、プロトン化およびその還元は、クラスター中の二重架橋硫黄配位子上で起こっていることを見出した。これは、この触媒系で、その二重架橋硫黄配位子の塩基性が、極めて重要なパラメータであることを示している。第三章では、 Mo_3S_4 クラスター中で、その末端に配位できる二座キレート配位子 (酢酸イオンまたはトリフルオロ酢酸イオン) や単座配位子 (アセトニトリルまたはピリジン) からの電子的影響を変化させ、クラスターの酸化還元電位を制御することに成功した。さらに第三章では、 Mo_3S_4 クラスターの酸化還元に対する構造の安定性についても言及し、この錯体が酸化反応に比べて還元反応に対して安定であることを明らかにした。また、著者は、DFT 計算結果も行い、その安定性が、 Mo_3S_4 クラスターの分子軌道のキャラクターに依存していることも示した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では、光誘起水素発生系構築を目指し、「色素増感剤の新規評価方法の提案 (第一章)」と「プロトン還元による水素発生触媒の開発と機構解明 (第二章および第三章)」に取り組んだ。第一章では、電場変調吸収分光を用い、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の電荷移動吸収帯の微細構造、特に $^1\text{MLCT}$ 吸収による電荷移動の大きさと方向の定量的な算出に成功し、Kober らの理論解析結果を、実験的に正確に再現した。その結果、電場変調吸収分光は、人工光合成に対応した色素分子の機構理解に極めて有効であることを示した。

第二章および第三章では、高効率光誘起水素発生触媒能を目指し、不完全キューバン型 Mo_3S_4 クラスターの電気化学的な評価を行った。第二章では、電気化学測定および DFT 計算結果から、プロトン化およびその還元は、クラスター中の二重架橋硫黄配位子上で起こっていることを見出した。これは、この触媒系で、その二重架橋硫黄配位子の塩基性が、極めて重要であることを示している。第三章では、 Mo_3S_4 クラスター中心の酸化還元電位は、その末端に配位した二座キレートあるいは単座配位子からの電子的影響によって制御できる事を見いだした。さらに、 Mo_3S_4 クラスターの酸化還元に対する構造の安定性についても言及し、この錯体が酸化反応に比べて還元反応に対して安定であることを明らかにした。また、著者は、DFT 計算も行い、その安定性が、 Mo_3S_4 クラスターの分子軌道のキャラクターに依存していることも示した。

以上のように、本論文は高効率光誘起水素発生触媒能を目指した Mo_3S_4 型錯体の開発と、電場変調吸収分光による人工光合成に対応した色素分子の機構を明らかにしている。この卓越した論文内容によって、川本圭祐君は博士 (理学) の学位を授与するに値すると審査した。